

METHOD FOR PROVIDING METAL SURFACES WITH PROTECTION AGAINST CORROSION

Publication number: WO0166827

Publication date: 2001-09-13

Inventor: WICHELHAUS WINFRIED (DE); SCHENZLE BERND (US); QUELLHORST HEIKE (DE)

Applicant: HENKEL KGAA (DE); WICHELHAUS WINFRIED (DE); SCHENZLE BERND (US); QUELLHORST HEIKE (DE)

Classification:

- international: B05D7/14; C23C22/05; C23C22/34; C23C22/36; C23C22/60; C23C22/66; C23C22/68; B05D7/14; C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/34; C23C22/60; C23C22/66; C23C22/68

- European: C23C22/34; C23C22/36D

Application number: WO2001EP02073 20010223

Priority number(s): DE20001010758 20000304

Also published as:

 US2003150524 (A1)
 MXPA02008122 (A)
 EP1266047 (A0)
 DE10010758 (A1)
 CN1408031 (A)

[more >>](#)

Cited documents:

 US5584946
 WO0071626
 DE19621184
 EP0949353

[Report a data error](#) [help](#)

Abstract of WO0166827

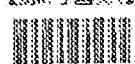
The invention relates to a method for treating vehicle bodies or household appliances with an at least partially metallic surface, in such a way as to protect them from corrosion. Said metallic surface should consist of at least 90 % zinc, aluminium and/or magnesium and/or alloys of these metals with each other or with other alloy components, in relation to the metallic surface. According to said method, the vehicle bodies or household appliances are cleaned, passivated and coated. The invention is characterised in that for the purpose of passivation, the vehicle bodies or household appliances are brought into contact with an aqueous solution which has a pH-value of 1 to 12 and which contains such a quantity of complex fluorides of Ti, Zr, Hf, Si and/or B that the content of Ti, Zr, Hf, Si and/or B is 20 to 500 mg/l, and 50 to 2000 mg/l organic polymers, the composition of the aqueous solution being selected with a view to preventing the formation of a crystalline phosphate layer containing zinc on the metallic surface.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 1

【添付書類】



刊行物 1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(18) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(16) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/66827 A1(51) Internationale Patentklassifikation?: C23C 22/34.
22/60, 22/66, 23/68Winfried [DE/DE]; Drosselweg 3, 42489 Wülfrath (DE);
SCHENZLE, Bernd [DE/US]; 2430 John R. Road #206,
Troy, MI 48063 (US); QUELLHORST, Heike [DE/DE];
Kirchfeldstrasse 33, 40217 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03073

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Februar 2001 (23.02.2001)(81) Bestimmungsgesetzte (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, IR, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(23) Erreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsgesetzte (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

100 10 758.3 4. März 2000 (04.03.2000) DE

Veröffentlich:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen(73) Anmelder (für alle Bestimmungsgesetzte mit Ausnahme von
US): HENKEL-KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).Zur Erklärung der Zweibuchstab-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gesetze verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WICHELHAUS,

(54) Titel: METHOD FOR PROVIDING METAL SURFACES WITH PROTECTION AGAINST CORROSION

(54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHUTZVERFAHREN FÜR METALLOBERFLÄCHEN

(57) A b e r s c h e t : The invention relates to a method for treating vehicle bodies or household appliances with an at least partially metallic surface, in such a way as to protect them from corrosion. Said metallic surface should consist of at least 90 % zinc, aluminium and/or magnesium and/or alloys of these metals with each other or with other alloy components, in relation to the metallic surface. According to said method, the vehicle bodies or household appliances are cleaned, passivated and coated. The invention is characterised in that for the purpose of passivation, the vehicle bodies or household appliances are brought into contact with an aqueous solution which has a pH-value of 1 to 12 and which contains such a quantity of complex fluorides of Ti, Zr, Hf, Si and/or B that the content of Ti, Zr, Hf, Si and/or B is 20 to 500 mg/l, and 50 to 2000 mg/l organic polymers, the composition of the aqueous solution being selected with a view to preventing the formation of a crystalline phosphate layer containing zinc on the metallic surface.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltgeräten, die zumindest teilweise eine metallische Oberfläche aufweisen und wobei diese metallische Oberfläche zu mindestens 90 %, bezogen auf die metallische Oberfläche, aus Zink, Aluminium und/oder Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen besteht, wobei man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltgeräte, reinigt, passiviert und lackiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltgeräte zum Passivieren mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, die einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 12 aufweist und die komplexen Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l beträgt, sowie 50 bis 2000 mg/l organische Polymere enthält und wobei die Zusammensetzung der wässrigen Lösung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberfläche keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht.

A1

WO 01/66827

WO 01/66827

PCT/EP01/02873

"Korrosionsschutzverfahren für Metallocberflächen"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräten, wobei auf ausgewählten Nichteisen-Oberflächen eine korrosionsschützende Schicht erzeugt wird. Sie ist besonders geeignet für Metallbauteile, die Oberflächen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Nichteisen-Metallen aufweisen. Dabei liegt ein besonderes Merkmal der Erfindung darin, daß kein toxisches Chrom verwendet werden muß.

Für die Abscheidung korrosionsschützender Schichten auf blanken Metallocberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes besteht ein umfangreicher Stand der Technik. Im folgenden sind einige Beispiele für Dokumente aufgeführt, die insbesondere die chromfreie Behandlung von Aluminiumoberflächen zum Gegenstand haben. In der Regel ist eine derartige Behandlung auch für Zinkoberflächen geeignet. Der hierbei gebrauchte Begriff „Konversionsbehandlung“ sagt aus, daß Komponenten der Behandlungslösung mit der Metallocberfläche chemisch reagieren, wodurch eine Korrosionsschutzschicht entsteht, in die sowohl Komponenten der Behandlungslösung als auch Metallatome aus der Metallocberfläche eingebaut sind.

Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt:

WO 01/66827

PCT/EP01/02873

2

Die US-A-6 129 967 offenbart Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymeren,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorofitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wässriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , und
- c) eine Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u.a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6 - 8 liegt.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

3

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

Dabei ist ein Molverhältnis zwischen der Fluorosäure und Phosphat von etwa 2,5 : 1 bis etwa 1 : 10 einzuhalten.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wässriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H_2ZrF_6 und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁-alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymers verwendet. Fakultative Komponenten sind 0,05 bis 10 Gew.-% dispergiertes SiO_2 , 0,06 bis 0,6 Gew.-% eines Lösevermittlers für das Polymer sowie Tensid.

Fahrzeugkarosserien wie beispielsweise Automobilkarosserien werden zur Zeit aus Stahl und/oder anderen metallischen Materialien wie beispielsweise verzinktem Stahl oder Aluminium zusammengefügt. Nach dem Zusammenfügen werden die Karosserien gereinigt und vor dem Lackieren einer Konversionsbehandlung zum Erzielen von ausreichendem Korrosionsschutz und ausreichender Lackhaftung unterzogen. Danach werden die Karosserien lackiert, heutzutage in der Regel durch eine kathodische Elektrotauchlackierung. Einem ähnlichen Verfahrensgang können metallische Komponenten enthaltende Haushaltsgeräte wie beispielsweise Kühlschränke, Gefriertruhen, Waschmaschinen, Wäscheschleudern, Herde, Mikrowellengeräte oder auch metallische Möbel unterzogen werden. Aufgrund der geringeren Anforderungen an

WO 91/66827

PCT/EP01/03973

4

den Korrosionsschutz für solche Gegenstände werden diese nach der Konversionsbehandlung in der Regel mit einem Pulverlack lackiert.

Als Konversionsbehandlung ist bei Haushaltsgeräten eine Phosphatierung weit verbreitet. Bei Fahrzeugkarosserien erfolgt die Konversionsbehandlung ausschließlich als sogenannte „schichtbildende“ Zinkphosphatierung. Hierfür werden die Fahrzeugkarosserien mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von etwa 2,5 bis etwa 3,6 in Berührung gebracht, die etwa 0,3 bis 2 g/l Zinkionen und etwa 10 bis etwa 20 g/l Phosphationen enthält. Häufig enthalten diese Phosphatierlösungen zusätzlich etwa 0,3 bis 2 g/l Manganionen und häufig Nickels- oder Kupferionen. Bei dieser Behandlung entsteht auf Stahloberflächen eine Schicht von kristallinen Zinkisenphosphaten, auf Zink- oder Aluminiumoberflächen eine Schicht aus kristallinen Zinkphosphaten.

Damit diese kristallinen zinkhaltigen Phosphatschichten eine ausreichende Wirkung für Korrosionsschutz und Lackhaftung entfalten, wird der eigentliche Phosphatierungsschritt von zusätzlichen Schritten begleitet. Beispielsweise werden die Metalloberflächen vor der Phosphatierung zunächst - in der Regel mehrstufig - gereinigt und anschließend aktiviert. Für den Aktivierungsschritt bringt man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die hauptsächlich sekundäre Alkalimetallphosphate sowie suspendierte kolloide Titanphosphate enthält. Dieser Schritt muß sehr sorgfältig kontrolliert werden, um eine ausreichende Qualität der anschließenden Phosphatierung zu gewährleisten. Insbesondere verbrauchen sich die Aktivierbäder im Vergleich zu Phosphatierbädern vergleichsweise rasch, so daß sie in kurzen Zeitabständen von wenigen Tagen bis einigen Wochen erneuert werden müssen. Die Überwachung und Pflege der Aktivierbäder stellt daher einen wesentlichen Anteil des Pflege- und Überwachungsaufwandes für eine Phosphatierlinie dar.

Auf den eigentlichen Phosphatierungsschritt folgt regelmäßig eine sogenannte Nachpassivierung. Durch diese Nachpassivierung werden verbleibende Poren in der kristallinen Phosphatschicht geschlossen und Korrosionsschutz sowie Lackhaftung verbessert. Hierfür werden die phosphatierten Metalloberflächen mit

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

5

einer wässrigen Lösung in Berührung gebracht, die unterschiedliche Komponenten enthalten kann. Im praktischen Einsatz sind derzeit Nachpassivierungslösungen auf Basis von sechswertigem Chrom, von komplexen Fluoriden von Titan und/oder Hafnium, von reaktiven Polymeren von Vinylphenolderivaten oder auch von Kupferionen. Auch diese Nachpassivierungsbäder müssen regelmäßig überprüft und nachgestellt werden.

Eine Konversionsbehandlung in Form einer Phosphatierung erfordert also neben der Reinigung in der Regel mindestens 3 Behandlungsbäder für Aktivierung, Phosphatierung und Nachpassivierung, die alle regelmäßig kontrolliert und erforderlichenfalls nachgestellt bzw. erneuert werden müssen. Diese mindestens 3 erforderlichen Bäder und die zusätzlich zwischen ihnen liegenden Spülbäder führen zu einem hohen Platzbedarf und Investitionsaufwand und erhöhen so die Kosten für die Herstellung von Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

Automobilkarosserien enthalten derzeit in der Regel Oberflächen aus Stahl, häufig in Verbindung mit Oberflächen aus Aluminium und/oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl. Automobilkarosserien und Haushaltsgeräte können jedoch - von Kunststoffteilen abgesehen - so zusammengesetzt sein, daß ihre metallischen Oberflächen ausschließlich Nichteisen-Oberflächen darstellen. Beispiele solcher Nichteisen-Oberflächen sind Oberflächen von Zink (durch Verwendung von verzinktem Stahl), Aluminium, Magnesium oder Legierungen dieser Elemente untereinander oder mit anderen Metallen. Auch für die Korrosionsschutzbehandlung solcher Gegenstände wird heute ausschließlich die vorstehend beschriebene Phosphatierung eingesetzt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, den Aufwand für die korrosionsschützende Behandlung von Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräten im Vergleich zum Stand der Technik zu verringern. Ihr liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die aufwendige Verfahrensfolge für eine Phosphatierung verkürzt werden kann, wenn die metallischen Oberflächen der Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte praktisch keine Eisenoberflächen aufweisen.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

6

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräten, die zumindest teilweise eine metallische Oberfläche aufweisen und wobei diese metallische Oberfläche zu mindestens 90 %, bezogen auf die metallische Oberfläche, aus Zink, Aluminium und/oder Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen besteht, wobei man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte reinigt, passiviert und lackiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte zum Passivieren mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, die einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 12 aufweist und die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l beträgt, sowie 50 bis 2000 mg/l organische Polymere enthält und wobei die Zusammensetzung der wässrigen Lösung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberfläche keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht.

Die komplexen Fluoride der genannten Elemente können in Form der entsprechenden Fluorosäuren bzw. deren Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalzen in die wässrige Lösung eingebracht werden. Jedoch ist es auch möglich, die komplexen Fluoride erst in der wässrigen Lösung selbst durch Reaktion von Flußsäure oder von Fluoriden mit den Ionen der genannten Metalle zu bilden. Beispielsweise entstehen komplexe Fluoride von Titan oder Zirkon durch Reaktion von Oxiden oder Salzen dieser Elemente mit Flußsäure.

Zusätzlich zu den komplexen Fluoriden kann die wässrige Lösung freies Fluorid, beispielsweise in Form von Flußsäure oder von Alkalimetall- bzw. Ammoniumfluoriden enthalten. Beispielsweise kann der Gehalt an freiem Fluorid im Bereich von 0,001 bis 1 g/l liegen. Dieser Zusatz von freiem Fluorid erhöht insbesondere im Falle von schmelztauchverzinktem Stahl oder von Aluminium die Beizwirkung der wässrigen Lösung und damit die Geschwindigkeit der Konversionsschichtbildung.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

7

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren für solche Automobilkarosserien und Haushaltsgeräte eingesetzt, die keine Oberflächen aus unbeschichtetem Stahl aufweisen. Jedoch lässt es sich in der Praxis nicht ausschließen, daß auch bei Verwendung von beschichtetem Stahl wie beispielsweise verzinktem Stahl, vorphosphatiertem Stahl oder organisch vorbeschichtetem Stahl an Schnittkanten, Schweißpunkten oder an Schleifstellen die Stahloberfläche bloß liegt. Im Sinne der Erfindung soll jedoch zumindest ein Anteil von 90 %, vorzugsweise von 95 % und insbesondere von 99 % der metallischen Oberfläche aus den vorstehend genannten Metallen bestehen, wobei Zinkoberflächen in der Regel Oberflächen von verzinktem Stahl sind. Nichtmetallische Oberflächen wie beispielsweise Kunststoffoberflächen oder auch Oberflächen von vorphosphatiertem oder organisch vorbeschichtetem Stahl werden bei diesem Flächenvergleich nicht berücksichtigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den großen Vorteil, daß gegenüber der üblichen Phosphatierung auf die Teilschritte Aktivierung und Nachpassivierung verzichtet werden kann. Hierdurch verkürzt sich die Vorbehandlungslinie und der Pflegeaufwand für die Bäder sowie der Aufwand für deren Entsorgung nimmt ab. Dies vereinfacht die Verfahrensführung, reduziert die Kosten und verringert die Umweltbelastung.

Wäßrige Behandlungslösungen, die für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar sind, sind prinzipiell im Stand der Technik bekannt. Beispiele hierfür wurden einleitend erwähnt. Derartige Behandlungsbäder wurden bisher für die Behandlung wenig komplexer Bauteile wie beispielsweise Metallbänder, Metallbleche oder Metalldosen eingesetzt. Für komplexe Bauteile wie Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte wurden derartige Behandlungsbäder bisher nicht als einzige Konversionsbehandlung vor der Lackierung verwendet. Insbesondere wurden derartige Behandlungsbäder bisher nicht in Verfahren eingesetzt, bei denen komplexe Metallbauteile unmittelbar nach der Konversionsbehandlung elektrolytisch tauchlackiert oder mit einem Pulverlack beschichtet wurden.

WO 85/66827

PCT/EP01/02873

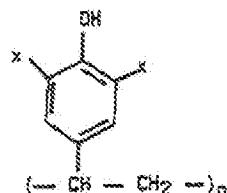
8

Vorzugsweise enthält die zur Passivierung in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge eingesetzte wässrige Lösung die komplexen Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 50 bis 400 mg/l beträgt. Vorzugsweise enthält die wässrige Lösung 100 bis 1600 mg/l organische Polymere.

Beispielsweise können die organischen Polymere ausgewählt sein aus Epoxidharzen, Aminoplastharzen, Tanninen, Phenol-Formaldehydharzen, Polycarbonsäuren, polymeren Alkoholen und/oder deren Veresterungsprodukten mit Polycarbonsäuren, Poly-4-vinylphenolverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen und Polymeren oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon. Die Verwendung derartiger Polymere auf dem Gebiet der Metalloberflächenbehandlung ist bekannt.

Beispielsweise können die organischen Polymere ausgewählt sein aus Poly-4-vinylphenolverbindungen der allgemeinen Formel (I),

(I)



wobei

n eine Zahl zwischen 5 und 100 ist.

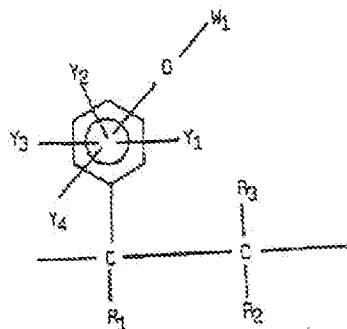
x unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder CR₂OH-Gruppen sind, in der R und R₁ Wasserstoff, aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

In einer weiteren Ausführungsform können die organischen Polymere ausgewählt sein aus Aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, umfassend wenigstens ein Polymer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus a), b), c) oder d), worin:

WO 01/06827

PCT/EP01/02073

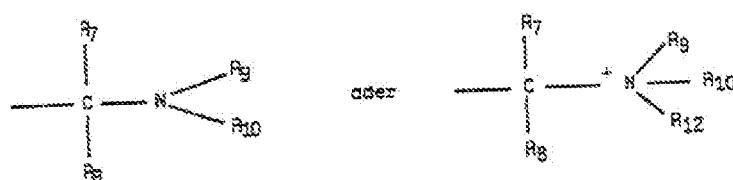
- 9
 a) ein Polymermaterial umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:



hat, wodin:

R₁ bis R₃ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y₁ bis Y₄ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, -CR₁₁R₆OR₆, -CH₂Cl oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z:



ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y₁, Y₂, Y₃ oder Y₄ der Homo- oder Copolymer-Verbindung oder -material Z sein muß: R₅ bis R₁₂ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminocarbonyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe;
 R₁₂ kann auch -O⁽¹⁾ oder -OH sein;

WO 01/66827

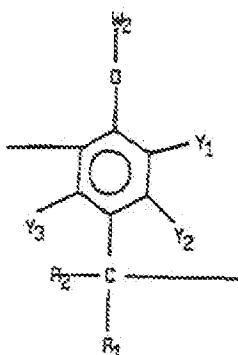
PCT/EP01/03073

10

W₁, unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzylxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxyalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl; Methyl; Ethyl; Propyl; Alkyl; Allyl; Alkybenzyl; Haloalkenyl; 2-Chlorpropenyl; Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium; Tetraalkylphosphonium; Tetraarylphosphonium oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

b) umfaßt:

ein Polymermaterial mit wenigstens einer Einheit der Formel:



wodin:

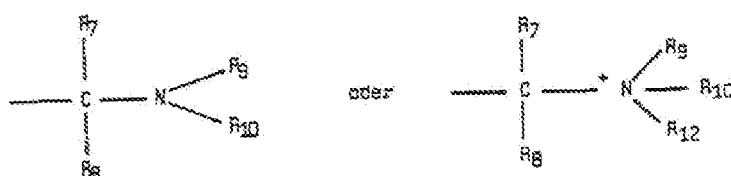
R₁ bis R₃ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y₁ bis Y₃ unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z;

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

11



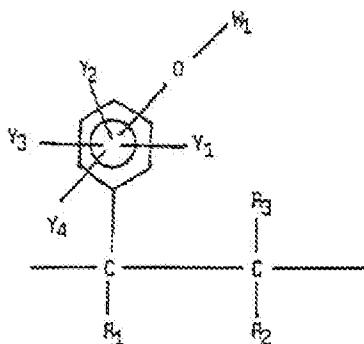
ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 oder Y_3 der Endverbindung Z sein muß; R_4 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; R_{12} kann auch $-O^{(1)}$ oder $-OH$ sein; W_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzyl-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylbenzyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyacetyl; 2-Hydroxylalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl; Methyl; Ethyl; Propyl; Alkyl; Allyl; Alkylbenzyl; Haloalkyl; Haloalkenyl; 2-Chlorpropenyl- oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung derselben;

c) umfaßt ein Copolymer-Material, worin wenigstens ein Teil des Copolymers die Struktur

WO 01/66827

PCT/EP01/02873

12



hat und wenigstens eine Fraktion des genannten Teils mit einem oder mehreren Monomeren polymerisiert ist, die unabhängig für jede Einheit ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylmethylketon, Isopropenylmethylketon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, n-Amylmethacrylat, Styrol, m-Bromstyrol, p-Bromstyrol, Pyridin, Diallyldimethylammonium-Salze, 1,3-Butadien, n-Butylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, m-Chlorstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, n-Decylmethacrylat, N,N-Diallylamin, N,N-Di-n-Butylacrylamid, Di-n-Butylitaconat, Di-n-Butylmaleat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylenglycol-Monovinylether, Diethylfumarat, Diethylitaconat, Diethylvinylphosphat, Vinylphosphonsäure, Disobutylmaleat, Diisopropylitaconat, Diisopropylmaleat, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, Dimethylmaleat, Di-n-Nonylfumarat, Di-n-Nonylmaleat, Dioctylfumarat, Di-n-Octylitaconat, Di-n-Propylitaconat, N-Dodecylvinylether, saures Ethylfumarat, saures Ethylmaleat, Ethylacrylat, Ethylcinnamat, N-Ethylmethacrylamid, Ethylmethacrylat, Ethylvinylether, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Isobutylvinylether, Isopren, Isopropylmethacrylat, Isopropylvinylether, Itaconsäure, Laurylmethacrylat, Methacrylamid, Methacrylsäure, Methacrylnitril, N-

WO 01/66817

PCT/EP01/02073

13

Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-isobutoxymethylacrylamid, N-isobutoxymethylmethacrylamid, N-Alkyloxymethylacrylamid, N-Alkyloxymethylmethacrylamid, N-Vinylcaprolactam, Methylacrylat, N-Methylmethacrylamid, α -Methylstyrol, m-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2-Methyl-5-vinylpyridin, n-Propylmethacrylat, Natrium-p-styrolsulfonat, Stearylmethacrylat, Styrol, p-Styrolsulfonsäure, p-Styrolsulfonamid, Vinylbromid, 9-Vinylcarbazol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin-N-oxid, 4-Vinylpyrimidin, N-Vinylpymolidon; und W_1 , Y_1 - Y_4 und R_1 - R_3 wie unter a) beschrieben sind;

d) umfaßt ein Kondensationspolymer aus den polymeren Materialien a), b) oder c), wobei eine kondensierbare Form von a), b), c) oder eine Mischung derselben mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensationsharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensationsharz-Produkt durch Zugabe von „Z“ zu wenigstens einem Teil desselben, durch Reaktion des Harzproduktes mit 1) einem Aldehyd oder Keton 2) einem sekundären Amin dann weiter reagiert, unter Bildung eines Endaddukts, das mit einer Säure reagieren kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das vorstehend beschriebene Polymer dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Fraktion der Gruppen Z des organischen Polymers eine Polyhydroxyalkylamin-Funktionalität aufweist, die aus der Kondensation eines Amins oder von Ammoniak mit einer Ketose oder Aldose stammt, die 3 bis 8 Kohlenstoff-Atome aufweist.

Weiterhin kann das organische Polymer ein Kondensationsprodukt eines Polyvinylphenois mit einer Molmasse im Bereich von 1000 bis 10000 mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und mit einem sekundären organischen Amin darstellen. Dabei ist das sekundäre organische Amin vorzugsweise ausgewählt aus Methylethanolamin und n-Methylglucamin.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

14

Stellt das organische Polymer Polycarbonsäure oder deren Anionen dar, so wählt man es vorzugsweise aus aus Polymeren oder Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Veresterungsprodukten mit niederen Alkoholen, beispielsweise mit 1 bis 4 C-Atomen. Dabei können die Lösungen oder Suspensionen der Polycarbonsäuren zusätzlich polymere Alkohole wie beispielsweise Polyvinylalkohol und/oder deren Veresterungsprodukte mit der Polycarbonsäure enthalten. In einer derartigen Lösung oder Suspension kann der polymere Alkohol und die Polycarbonsäure nebeneinander vorliegen. Sie vernetzen dann beim Trocknen der Beschichtung durch zumindest partielle Esterbildung untereinander.

In einer weiteren Ausführungsform kann die wässrige Lösung Polymere oder Copolymere von Vinylpyrrolidon enthalten. Als Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere bzw. Polymere der dort angeführten Monomere in Betracht.

Tabelle 1: Beispiele für Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon

Bezeichnung	Handelsname bzw. Hersteller
Vinylpyrrolidon, Homopolymer	Luviskol ^R , BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylacetat	Luviskol ^R , BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam	Luvitec ^R , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol	Luvitec ^R , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliummethysulfat	Luvitec, BASF
Vinylpyrrolidon/Na-methacrylat	Luvitec ^R , BASF
Vinylpyrrolidon/Olefine	ISP ^R , Antaren
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP ^R
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylamid	ISP ^R , Styleze
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP ^R , Gafquat
Ammoniumsalz	
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethyl- methacrylat	ISP ^R
Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammonium- chlorid	ISP ^R , Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethyl- methacrylat	ISP ^R , Advantage
Vinylpyrrolidon/Styrol	ISP ^R , Antara

Verwendet man in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge Polymere oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon, so weist die Anwendungslösung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 auf, wobei je nach Substrat und Applikationsart sowie Einwirkungsdauer engere pH-Bereiche bevorzugt sein

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

16

können. Bei Behandlung von Aluminiumoberflächen wählt man vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4, bei Behandlung von Zink oder verzinktem Stahl im Bereich von 3 bis 5.

Die erfindungsgemäße Verfahrensfolge kann auch auf Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte angewendet werden, die teilweise Oberflächen aus vorphosphatiertem oder organisch vorbeschichtetem Stahl oder entsprechend vorbeschichtetem verzinkten Stahl oder Aluminium aufweisen. In diesem Falle stellt man den pH-Wert der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf einen Bereich von etwa 3 bis etwa 10 ein. Dabei kann ein Bereich von etwa 3,5 bis etwa 5 bevorzugt sein. Die bereits vorhandene Korrosionsschutzschicht wird hierbei nicht angegriffen und teilweise in ihrer Korrosionsschutzwirkung noch verstärkt.

Je nach Substrat kann die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 g/l Ionen eines oder mehrerer der Metalle Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co und Ni enthalten. Aus Umweltgründen wird man jedoch versuchen, auf die Verwendung von Co und Ni zu verzichten. Diese zusätzlichen Metallionen können Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung weiter verbessern.

Weiterhin kann die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l Phosphorsäure, phosphorige Säure, Phosphonsäure und/oder jeweils deren Anionen und/oder jeweils deren Ester enthalten. Dabei sind Ester so zu wählen, daß sie wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind. Auch diese Zusätze verbessern Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung. Jedoch ist gemäß dem Grundgedanken der vorliegenden Erfindung darauf zu achten, keine solche Kombination von Zusätzen zu wählen, die zur Bildung einer kristallinen zinkhaltigen Phosphatschicht führt. Denn dies würde zu einer konventionellen Zinkphosphatschicht führen, die im Stand der Technik bekannt ist und nur dann eine ausreichende Korrosionsschutzwirkung mit sich bringt, wenn zusätzlich die eingangs erwähnten Schritte der Aktivierung und der Nachpassivierung ausgeführt werden. Dies soll jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gerade vermieden werden. Beispielsweise gelingt dies dadurch, daß die Behandlungslösung nicht gleichzeitig Zink und/oder Mangan in Konzentrationen

WO 01/66827

PCT/EP01/02873

17

von oberhalb 0,3 g/l und Phosphorsäure bzw. Phosphationen in Konzentrationen von oberhalb 3 g/l enthält.

Vorteilhaft ist es jedoch, wenn die wässrige Lösung weiterhin eine oder mehrere Komponenten enthält, die auf dem technischen Gebiet der Phosphatierung als sogenannte Phosphatierungsbeschleuniger bekannt sind. Bei der Phosphatierung haben derartige Beschleuniger die Hauptaufgabe, die Bildung von Blasen elementaren Wasserstoffs auf der Metalloberfläche zu verhindern. Dieser Effekt wird auch als Depolarisierungseffekt bezeichnet. Wie bei der konventionellen Phosphatierung hat dies auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Folge, daß die Bildung der Konversionschicht rascher erfolgt und daß diese gleichmäßiger ausgebildet wird. Demgemäß ist es bevorzugt, daß die wässrige Lösung einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzocationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin
1 bis 500 mg/l Nitritionen
0,5 bis 5 g/l Chlorationen
enthält.

Da ein besonderes Ziel der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge darin besteht, auf die Verwendung von toxischen Chromverbindungen zu verzichten, ist es bevorzugt, daß die wässrige Lösung frei ist von Chrom. Zusätze von Chromverbindungen zu der wässrigen Lösung könnten sich zwar im Einzelfall positiv auf den Korrosionsschutz auswirken, jedoch ist der Korrosionsschutz, der sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielen läßt, auch ohne Verwendung von Chromverbindungen auf dem betroffenen Anwendungsgebiet ausreichend.

WO 81/66827

PCT/EP01/02073

18

Automobilkarosserien werden häufig aus unterschiedlichen Materialien gefertigt. Beispielsweise können auf unterschiedliche Weise verzinkte Stähle untereinander oder mit Bauteilen aus Aluminium und/oder Magnesium bzw. jeweils deren Legierungen kombiniert werden. Eine besondere Stärke des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß auch in solchen Fällen auf den unterschiedlichen Materialien bei der Passivierung eine wirksame Korrosionsschutzschicht erzeugt wird. Demnach ist eine spezielle Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte Oberflächen aus mindestens 2 Materialien ausgewählt aus Zink, Aluminium, Magnesium, Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen aufweisen.

Die im Passivierungsschritt der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge eingesetzte wäßrige Lösung hat vorzugsweise eine Temperatur zwischen Umgebungstemperatur (etwa 15 bis 20 °C) bis etwa 70 °C. Dabei ist der Temperaturbereich von 25 bis 40 °C bevorzugt. Die Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte können mit der wäßrigen Lösung durch Bespritzen mit der wäßrigen Lösung oder durch Eintauchen in die wäßrige Lösung in Kontakt gebracht werden. Spritzverfahren sind hierbei bevorzugt. Generell läßt man für den Passivierungsschritt die wäßrige Lösung für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 1 bis etwa 5 Minuten auf die Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte einwirken. Dabei ist bei Spritzverfahren ein Zeitraum im Bereich von 1 bis 3 Minuten, bei Tauchverfahren ein Zeitraum von 2 bis 5 Minuten bevorzugt.

Erfindungsgemäß folgt auf den Schritt der Passivierung eine Lackierung der Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte mit einem elektrolytisch abscheidbaren Tauchlack oder mit einem Pulverlack. Für Fahrzeugkarosserien ist die elektrolytische Tauchlackierung, insbesondere die kathodische Tauchlackierung bevorzugt. Hierfür sind auch moderne bleifreie oder blauarme kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke geeignet, also solche Tauchlacke, die weniger als 500 mg Blei pro kg Trockensubstanz in der Lacksuspension enthalten. Auch Haushaltsgeräte können elektrolytisch tauchlackiert werden. Aus Kostengründen zieht man hierfür jedoch eine Pulverlackierung vor.

Die erfindungsgemäße Verfahrensfolge ist also gekennzeichnet durch die wesentlichen Teilschritte Reinigen, Passivieren und Lackieren. Zwischen diesen essentiellen Verfahrensschritten können eine oder mehrere Spülstufen mit Brauchwasser, Stadtwasser oder vollentsalztem Wasser vorgesehen werden. Für die Spülsschritte können Spritz- oder Tauchverfahren eingesetzt werden. Die Ausführungsbeispiele zeigen eine typische Verfahrensfolge. Allerdings handelt es sich hierbei um Laboryversuche, wo zwischen Passivieren und Lackieren ein längerer Zeitraum verstreicht als bei der technischen Herstellung von Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräten. Deswegen wurden die Probebleche nach Passivieren und Spülen durch Abblasen mit Preßluft und Lagern im Trockenschrank getrocknet. Im technischen Einsatz ist eine solche Trocknung dann erforderlich, wenn nach der Passivierung mit einem Pulverlack lackiert wird. Lackiert man durch elektrolytische Tauchlackierung, ist es nicht erforderlich, die Bauteile nach Passivierung und Spülen zu trocknen, bevor sie in das Lackbad eingefahren werden.

Ausführungsbeispiele

Für die Versuche wurden folgende Substrate verwendet:

Feuerverzinkte Stahlbleche (HDG),
elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (EG),
Aluminiumbleche der Qualität Al 6016 (AC 120).

Die Probebleche wurden dem nachstehenden Verfahrensgang unterzogen, wobei alle Schritte im Tauchverfahren durchgeführt wurden:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger: Ridoline[®] 1250i (2 %ig, 65 °C, 5 Minuten),
2. Spülen mit vollentsalztem Wasser,
3. Passivieren durch Behandlung mit einem Testprodukt gemäß Tabelle 1 (pH 4, 30 °C, 3 Minuten),

WD 81/66827

PCT/EP01/02073

20

4. Spülen mit vollentsalztem Wasser,
5. Trocknen durch Abblasen mit Preßluft und Lagern im Trockenschrank bei 55 °C,
6. kathodische Elektrotauchlackierung mit dem bleifreien Elektrotauchlack Cathoguard® CG 310 der Firma BASF.

An den so vorbehandelten Blechen wurden folgende Korrosionstests durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind:

Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 10 Runden. In Tabelle 2 ist die Lackunterwanderung am Ritz über die halbe Ritzbreite (U/2) in µm eingetragen.

Stainschlagtest nach VDA 621-427. Die Lackhaftung wird als K-Wert angegeben, wobei 1 der beste Wert (keine Lackabplatzung), 10 der schlechteste Wert (vollständige Lackablösung) darstellt.

Kupfer-/Essigsäure-beschleunigter Salzsprühtest nach DIN 50021 (CASS, 10 Tage) bzw. neutraler Salzsprühtest nach DIN 50021 (SS, 20 Tage). Angegeben ist die Lackunterwanderung entsprechend dem Wechselklimatest.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

21

Tabelle 1: Testprodukte

Testprodukt	Zusammensetzung
Testprodukt 1	75 mg/l Ti als TiF_6^{2-} 125 mg/l Kondensationsprodukt eines Polyvinylphenols mit einer Molmasse im Bereich von 1000 bis 10000 mit Formaldehyd und n- Methylglucamin
Testprodukt 2	75 mg/l Ti als TiF_6^{2-} 250 mg/l Vinylpyrrolidon-Vinylcaprolactam-Copolymer
Testprodukt 3	400 mg/l Zr als ZrF_6^{2-} 750 mg/l modifizierte Polyacrylsäure (Acumer ^R 1510, Rohm und Haas)
Testprodukt 4	400 mg/l Zr als ZrF_6^{2-} 250 mg/l modifiziertes Vinylpyrrolidon-Vinylcaprolactam- Copolymer
Testprodukt 5	150 mg/l Ti als TiF_6^{2-} 2000 mg/l Kondensationsprodukt eines Polyvinylphenols mit einer Molmasse im Bereich von 1000 bis 10000 mit Formaldehyd und n- Methylglucamin 350 mg/l Phosphat 200 mg/l Mn

WO 83/66827

PCT/EP83/02873

22

Tabelle 2: Korrosionsschutzergebnisse

a) Substrat: Aluminium AC120

Testprodukt Nr.	CASS (DIN 50021)	
	U/2 (mm)	K-Wert
1	0,5	8
2	0,4	7
nur gereinigt (Vergleich)	0,6	9

b) Substrat: EG

Testprodukt Nr.	SS (DIN 50021)		VDA 621-415	
	U/2 (mm)	K-Wert	U/2 (mm)	K-Wert
1	6	9,5	2,5	7
2	5,1	7	1,7	7
3	6,2	9,5		
4	5,1	7		
5			2,8	7
nur gereinigt (Vergleich)			2,8	10

Freibewitterungstest (1 Jahr) mit Vollaufbau lackiert

Testprodukt	U/2	K-Wert
5	0,2	1,5

c) Substrat: HDG

Testprodukt Nr.	SS (DIN 50021)		VDA 621-415	
	U/2 (mm)	K-Wert	U/2 (mm)	K-Wert
1	4,2	7,5	2,8	8,5
2	3,5	7,5	3,2	8
3	4,8	9,5		
4	3,2	7,5		
5			1,5	8
nur gereinigt (Vergleich)			4,8	10

Freibewitterungstest (1 Jahr) mit Vollaufbau lackiert

Testprodukt	U/2	K-Wert
5	0,2	2

Weiterhin wurde ein Test darüber durchgeführt, wie sich das Vorbehandlungsverfahren auf Schleifstellen an vorphosphatisiertem verzinktem Stahl verhält. In der Praxis treten derartige Schleifstellen auf, wenn bei einer Automobilkarosserie Fehlstellen durch Abschleifen ausgebessert werden.

Für den Test wurde elektrolytisch verzinkter, vorphosphatisierter Stahl ungeschliffen und geschliffen mit Testprodukten 1 und 2 behandelt. Anschließend wurde der kathodische Elektrotauchlack Cathoguard® 310 aufgebracht. Der Korrosionstest erfolgte als Wechselklimatest gemäß VDA 621-415 über 10 Runden verbunden mit Steinschlagtest nach VDA 621-427. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

24

Tabelle 3

Schleifstellenuntersuchungen. Substrat: Elektrolytisch verzinkter, vorphosphatisierter Stahl

Testprodukt	EG _{prephos} ungeschliffen		EG _{prephos} geschliffen	
	U/2 [mm]	K	U/2 [mm]	K
1	0,3	4	1,0	3,5
2	0,4	3,5	0,9	3

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräten, die zumindest teilweise eine metallische Oberfläche aufweisen und wobei diese metallische Oberfläche zu mindestens 90 %, bezogen auf die metallische Oberfläche, aus Zink, Aluminium und/oder Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen besteht, wobei man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte reinigt, passiviert und lackiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte zum Passivieren mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 12 aufweist und die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l beträgt, sowie 50 bis 2000 mg/l organische Polymere enthält und wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberfläche keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge enthält, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 50 bis 400 mg/l beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 100 bis 1000 mg/l organische Polymere enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus Epoxidharzen, Aminoplastharzen, Tanninen, Phenol-Formaldehydharzen, Polycarbonsäuren, polymeren Alkoholen und/oder deren Veresterungsprodukten mit Polycarbonsäuren, Poly-4-vinylphenolverbindungen, aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-

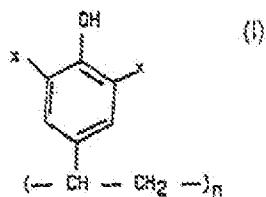
WO 01/66817

PCT/EP01/02073

26

Verbindungen und Polymeren oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus Poly-4-vinylphenolverbindungen der allgemeinen Formel (I),

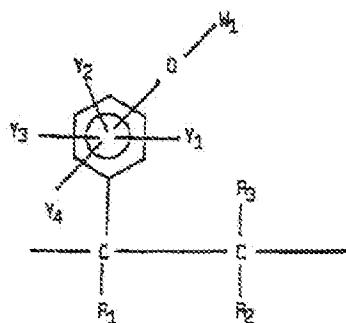


wobei

n eine Zahl zwischen 5 und 100 ist;

x unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder CRR₁OH-Gruppen sind, in der R und R₁ Wasserstoff, aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen, umfassend wenigstens ein Polymer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus a), b), c) oder d), worin:
- a) ein Polymermaterial umfaßt, das wenigstens eine Einheit der Formel:



WO 01/66827

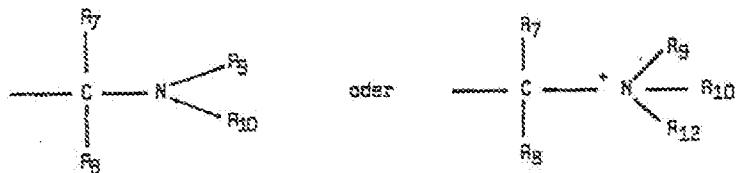
PCT/EP01/02073

27

hat, worin:

R_1 bis R_3 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_4 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-CR_{11}R_5OR_6$, $-CH_2Cl$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z;



ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 , Y_3 oder Y_4 der Homo- oder Copolymer-Verbindung oder -material Z sein muß; R_5 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkylgruppe;

R_{12} kann auch $-O^{(-)}$ oder $-OH$ sein;

W, unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzyl-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxyalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Alkyl-, Allyl-, Alkylbenzyl-, Haloalkyl-, Haloalkeny-, 2-Chlorpropenyl-, Natrium; Kalium; Tetraarylammonium; Tetraalkylammonium; Tetraalkylphosphonium; Tetraarylphosphonium oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung oder eines Copolymer derselben;

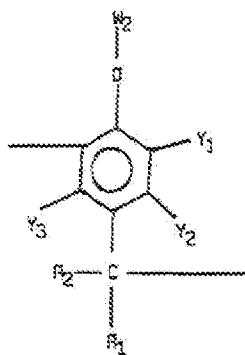
b) umfaßt:

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

28

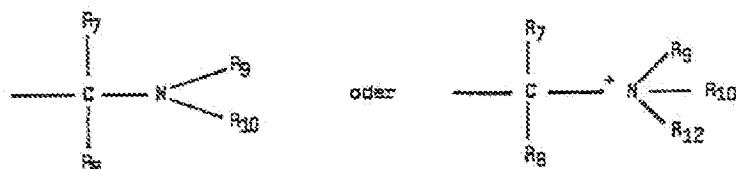
ein Polymermaterial mit wenigstens einer Einheit der Formel:



worauf:

R_1 bis R_3 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

Y_1 bis Y_3 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus Wasserstoff, $-CR_2R_3OR_5$, $-CH_2Cl$ oder einer Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Z .



ist, jedoch wenigstens eine Fraktion des Y_1 , Y_2 oder Y_3 der Endverbindung Z sein muß; R_4 bis R_{12} unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptalkyl- oder Phosphoalkylgruppe; R_{12} kann auch $-O^{(+)}$ oder $-OH$ sein;

WD 01/66827

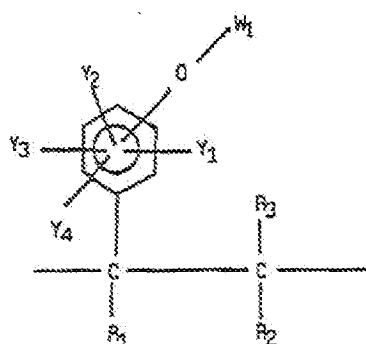
PCT/EP01/02073

29

W_2 unabhängig für jede der Einheiten aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Wasserstoff, einer Acyl-, einer Acetyl-, einer Benzoylgruppe; 3-Allyloxy-2-hydroxy-propyl; 3-Benzylxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylbenzylxy-2-hydroxy-propyl; 3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkylphenoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Butoxy-2-hydroxy-propyl; 3-Alkyloxy-2-hydroxy-propyl; 2-Hydroxyoctyl; 2-Hydroxylalkyl; 2-Hydroxy-2-phenylethyl; 2-Hydroxy-2-alkyl-phenylethyl; Benzyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Alkyl-, Allyl-, Alkybenzyl-, Haloalkyl-, Haloalkenyl-, 2-Chlorpropenyl- oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids, Propylenoxids oder einer Mischung derselben;

c) umfaßt:

ein Copolymer-Material, worin wenigstens ein Teil des Copolymers die Struktur



hat und wenigstens eine Fraktion des genannten Teils mit einem oder mehreren Monomeren polymerisiert ist, die unabhängig für jede Einheit ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylmethylketon, Isopropenylmethylketon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, n-Amylmethacrylat, Styrol, m-Bromstyrol, p-Bromstyrol, Pyridin, Diallyldimethylammonium-Salze, 1,3-Butadien, n-Butylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, m-Chlorstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, n-Decylmethacrylat, N,N-Diallylmetamin, N,N-Di-n-Butylacrylamid, Di-n-

WO 81/66827

PCT/EP03/02073

30

Butylitaconat, Di-n-Butylmaleat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylenglycol-Monovinylether, Diethylfumarat, Diethylitaconat, Diethylvinylphosphat, Vinylphosphonsäure, Diisobutylmaleat, Diisopropylitaconat, Diisopropylmaleat, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, Dimethylmaleat, Di-n-Nonylfumarat, Di-n-Nonylmaleat, Dioctylfumarat, Di-n-Octylitaconat, Di-n-Propylitaconat, N-Dodecylvinylether, saures Ethylfumarat, saures Ethylmaleat, Ethylecrylat, Ethylcinnamat, N-Ethylmethacrylamid, Ethylmethacrylat, Ethylvinylether, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Isobutylvinylether, Isopren, Isopropylmethacrylat, Isopropylvinylether, Itaconsäure, Laurylmethacrylat, Methacrylamid, Methacrylsäure, Methacrylnitril, N-Methyloacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethyimethacrylamid, N-Alkyloxymethylacrylamid, N-Alkyloxymethyimethacrylamid, N-Vinylcaprolactam, Methylacrylat, N-Methylmethacrylamid, α -Methylstyrol, m-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2-Methyl-5-vinylpyridin, n-Propylmethacrylat, Natrium-p-styrolsulfonat, Stearylmethacrylat, Styrol, p-Styrolsulfonsäure, p-Styrolsulfonamid, Vinylbromid, 9-Vinylcarbazol, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin-N-oxid, 4-Vinylpyrimidin, N-Vinylpyrrolidon; und W₁, Y₁-Y₄ und R₁-R₃ wie unter a) beschrieben sind;

d) umfaßt ein Kondensationspolymer aus den polymeren Materialien a), b) oder c), wobei eine kondensierbare Form von a), b), c) oder eine Mischung derselben mit einer zweiten Verbindung kondensiert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenolen, Tanninen, Novolak-Harzen, Lignin-Verbindungen, zusammen mit Aldehyden, Ketonen oder deren Mischungen, um ein Kondensationsharz-Produkt herzustellen, wobei das Kondensationsharz-Produkt durch Zugabe von Z' zu wenigstens einem Teil desselben, durch Reaktion des Harzproduktes mit 1) einem Aldehyd oder Keton 2) einem sekundären Amin dann weiter reagiert, unter Bildung eines Endaddukts, das mit einer Säure reagieren kann.

WO 01/66827

PCT/EP01/02073

31

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Fraktion der Gruppen Z des organischen Polymers eine Polyhydroxyalkylamin-Funktionalität aufweist, die aus der Kondensation eines Amins oder von Ammoniak mit einer Ketose oder Aldose stammt, die 3 bis 8 Kohlenstoff-Atome aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer ein Kondensationsprodukt eines Polyvinylphenois mit einer Molmasse im Bereich von 1000 bis 10.000 mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und mit einem sekundären organischen Amin darstellt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 2 g/l Ionen eines oder mehrerer der Metalle Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co und Ni enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 1,5 g/l Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Phosphonsäure und/oder jeweils deren Anionen und/oder jeweils deren Ester enthält.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin
1 bis 500 mg/l Nitritionen

WO 01/66827

PCT/EP01/02873

32

0,5 bis 5 g/l Chlorationen
enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung frei ist von Chrom.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte
Oberflächen aus mindestens zwei Materialien ausgewählt aus Zink, Aluminium,
Magnesium, Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen
Legierungsbestandteilen aufweisen.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte nach
der Passivierung mit einem elektrolytisch abscheidbaren Tauchlack oder mit
einem Pulverlack lackiert.

7A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 01/02073A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C22/34 C23C22/60 C23C22/66 C23C22/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 584 946 A (VENNSCHOTT HUBERT ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) column 1, line 6-21, 25-33 column 7-10; table 1 claims 11,2	1-5, 12-14
X,P	WO 00 71626 A (HACKBARTH KARSTEN ;HENKEL KGAA (DE); LACHMANN VEIT (DE); KUEPPER S) 30 November 2000 (2000-11-30) page 1, line 1-7 page 7, line 24 -page 8, line 24 page 22-23; table 1	1-5, 8, 10, 12-14
A	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 1, line 7-8 page 2, line 24-27, 36-54 claims 1-19	1-14

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document concerning the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *C* document which may throw doubt on priority, claimed or which is used to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *D* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *E* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

F later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention

G document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

H document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered inventive an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

I document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search.

Date of mailing of the international search report

27 July 2001

06/08/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 8013, Postfach 2,
NL - 2280 MV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: 31 70 340 3010
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Jeffreau, P-O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

b) National Application No.
PCT/EP 01/02073

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Details of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 949 353 A (NIHON PARKERIZING) 13 October 1999 (1999-10-13) page 3, line 11,12 claims 1-8 -----	1-5,9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP01/02073

Continued from field 1.2

Claim nos. 6-8

Patent claim nos. 6-8 relate to a disproportionately large number of possible compounds, only a small proportion of which are supported in the description within the meaning of PCT Art. 6 and/or can be considered disclosed in the application within the meaning of PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the necessary disclosure to the extent that a meaningful search covering the entire scope of protection sought seems impossible. The search was therefore focussed on those parts of the patent claims that appear to be supported and disclosed within the above meaning, i.e. the parts relating to the compounds as they are cited in the examples of embodiments on page 21.

The applicant is advised that patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(c)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

No. of International Application No.
PCT/EP 01/02073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5584946 A	17-12-1995	DE 4317217 A		01-12-1994
		AU 675328 B		30-01-1997
		AU 6844294 A		20-12-1994
		CA 2163521 A		08-12-1994
		DE 59403473 D		28-08-1997
		WO 9428193 A		08-12-1994
		EP 0700432 A		13-03-1996
		ES 2104390 T		01-10-1997
		JP 6310585 T		05-11-1996
WO 0071626 A	30-11-2000	DE 19923084 A		23-11-2000
		AU 5065600 A		12-12-2000
DE 19621184 A	04-12-1997	AU 712640 B		11-11-1999
		AU 3027597 A		05-01-1998
		BR 9709493 A		10-08-1999
		CN 1219982 A		16-06-1999
		CZ 9803882 A		11-08-1999
		WO 9745568 A		04-12-1997
		EP 0958402 A		24-11-1999
		HU 9903963 A		28-03-2000
		PL 330013 A		26-04-1999
		SK 162698 A		12-07-1999
		TR 9802438 T		22-03-1999
		ZA 9704617 A		26-01-1999
EP 0949353 A	13-10-1999	JP 11106945 A		20-04-1999
		US 6180177 B		30-01-2001
		CN 1246896 T		08-03-2000
		WO 9918256 A		15-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Recherchenbericht
PCT/EP 01/02073

A. KLASSERFIZIERUNG DES ANWELLUNGSGEGENSTANDES			
IPK 7 C23C22/34 C23C22/60 C23C22/68 C23C22/88			
Nach der internationale Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifizierung und der IPK			
B. RECHERCHENRETE (GEBIETE)			
Recherchealter Mindestens 12 Monate (Klassifikationsystem und Klassifikationszahlen) IPK 7 C23C			
Rechercheneinheit nach dem Mindestens 12 Monate (Klassifikationsystem und Klassifikationszahlen)			
Während der internationale Recherche herangezogene elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)			
EPO-Internal			
C. ALS WESSENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN			
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowie erforderlich unter Angabe der in Bezug kommenden Zeile	Sehr. Anspruch Nr.	
X	US 5 584 946 A (VENNSCHOTT HUBERT ET AL) 17. Dezember 1996 (1996-12-17) Spalte 1, Zeile 6-21,25-33 Spalte 7-10; Tabelle I Ansprüche 11,2	1-5, 12-14	
X,P	WO 00 71626 A (HACKBARTH KARSTEN ;HENKEL KGAA (DE); LACHMANN VEIT (DE); KUEPPER S) 30. November 2000 (2000-11-30) Seite 1, Zeile 1-7 Seite 7, Zeile 24 -Seite 8, Zeile 24 Seite 22-23; Tabelle I	1-5,9, 10,12-14	
A	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 1, Zeile 7-9 Seite 2, Zeile 24-27,36-54 Ansprüche 1-19	1-14	
-/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentkartei	
<p>* Sondernde Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>*' Veröffentlichung, die das allgemeine Stamm- oder Technik deckt, aber noch nicht besonders bestimmt anzusehen ist</p> <p>*'' Werkes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationale Anmeldezeitraum veröffentlicht worden ist</p> <p>*¹ Veröffentlichung, die gezeigt ist, einer Praktischeinrichtung zugehörig erscheinen zu lassen, bzw. durch die die Veröffentlichungssichtdatum einer zuletzt im Recherccheinheit getätigten Veröffentlichung belegt werden soll oder die sie einen anderen besonderen Grund angegeben ist (nur zugelassen)</p> <p>*² Veröffentlichung, die auf eine mögliche Oberlappung, eine Benutzung, eine Ausweitung oder andere Maßnahmen bezügl. Veröffentlichung, die vor dem internationale Anmeldezeitraum, aber nach dem beworbenen Praktiseinheitsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*³ Später Veröffentlichung, die nach dem internationale Anmeldezeitraum oder nach dem Praktiseinheitsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht vollständig, sondern nur über Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*⁴ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die ursprüngliche Erfindung kann aber aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder als erkenntniserreich Täigkeit betrachtet werden</p> <p>*⁵ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die ursprüngliche Erfindung kann nicht als auf erkenntniserreich Täigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung ist älter oder mindestens ähnlichen Veröffentlichungen dieser Erfindung in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachweisbar ist</p> <p>*⁶ Veröffentlichung, die mit dem vorliegenden Patentkartei ist</p>			
Datum des Abschlusses der internationale Recherche		Abschlußdatum des internationale Recherchenberichts	
27. Juli 2001		06/08/2001	
Name und Postanschrift des internationale Recherchenberichts		Bewilligender Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.O. 5815 Patentamt 2 PL - 2230 LV RISNIK Tel. (+31-70) 340-2048, Te. 31 981 000 08 Fax. (+31-70) 340-2016		Joffreau, P-O	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

R. elektronisches Adresszeichen
PCT/EP 01/02073

C (Fortschreibung) ALLE WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit entzweitest unter Angabe der in Bericht kommenden Zeile Betr. Angriffs-Nr.
A	EP 0 949 353 A (NIHON PARKERIZING) 13. Oktober 1999 (1999-10-13) Seite 3, Zeile 11,12 Ansprüche 1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCTEP 01 02073

WEITERE ANGABEN	PCT/INN 210
Fortsetzung von Feld I.2	
Ansprüche Nr.: 6-8	<p>Die geltenden Patentansprüche 6-8 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erwarteten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen wie sie in den Ausführungsbeispielen auf Seite 21 angegeben sind.</p> <p>Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 56.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentanmeldung gehören

a) internationale Anmeldenummer
PCT/EP 01/02073

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied/-in der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5584946	A	17-12-1996	DE 4317217 A AU 675328 B AU 6844294 A CA 2163621 A DE 59403473 D WO 9428193 A EP 0700452 A ES 2104390 T JP 8510505 T	01-12-1994 30-01-1997 20-12-1994 08-12-1994 28-06-1997 08-12-1994 13-03-1996 01-10-1997 08-11-1996
WO 0071626	A	30-11-2000	DE 19923084 A AU 5065600 A	23-11-2000 12-12-2000
DE 19621184	A	04-12-1997	AU 712640 B AU 3027597 A BR 9709493 A CN 1219982 A CZ 9803892 A WO 9745568 A EP 0953402 A HU 9903963 A PL 330013 A SK 162698 A TR 9802638 T ZA 9704617 A	11-11-1999 05-01-1998 10-08-1999 16-06-1999 11-08-1999 04-12-1997 24-11-1999 28-03-2000 26-04-1999 12-07-1999 22-03-1999 26-01-1999
EP 0949353	A	13-10-1999	JP 11106945 A US 6180177 B CN 1246896 T WO 9918256 A	20-04-1999 30-01-2001 08-03-2000 15-04-1999